

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 800 062

②① N° d'enregistrement national : **99 13279**

⑤① Int Cl⁷ : C 04 B 24/02, C 04 B 22/06, 22/08 // C 04 B 103:12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.10.99.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.04.01 Bulletin 01/17.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : PRAT EVELYNE et AMICHE FREDÉ-
RIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ ACCELERATEUR DE PRISE POUR LIANT HYDRAULIQUE A BASE DE COMPOSES DE L'ALUMINIUM ET DE
POLYOLS.

⑤⑦ L'invention concerne une suspension aqueuse issue
du mélange d'au moins un polyol et d'au moins un composé
de l'aluminium choisi parmi les sels et les oxydes d'alumi-
nium, ledit mélange étant réalisé de manière à ce que la
suspension présente:

- une teneur en polyol d'au moins 5 % en poids par rap-
port à la suspension, et
- une concentration en composé de l'aluminium supé-
rieure à 0,1 mole d'aluminium pour 100 g de suspension et
inférieure à 0,22 mole pour 100 g de suspension,
- un pH d'au plus 5.

FR 2 800 062 - A1



ACCELERATEUR DE PRISE POUR LIANT HYDRAULIQUE A BASE DE COMPOSES DE L'ALUMINIUM ET DE POLYOLS

5 L'invention concerne de nouveaux accélérateurs de prise pour liants hydrauliques.

Il est connu que la prise et le durcissement des liants hydrauliques peuvent être accélérés par l'ajout d'un accélérateur de prise qui réduit le temps de passage du béton de l'état liquide à l'état solide et qui accélère le développement de sa prise.

Des accélérateurs de prise particulièrement utilisés sont les composés de
10 l'aluminium et notamment le sulfate d'aluminium ou les sulfates d'aluminium basiques, parfois mélangés à des produits à base d'aluminium, tels que par exemple, l'alumine amorphe.

Ces accélérateurs sont souvent utilisés sous forme de suspensions aqueuses. Mais, cette utilisation présente des problèmes lorsque la concentration en solide
15 desdites suspensions aqueuses est élevée. En effet, une concentration en solide trop élevée conduit à une instabilité de la suspension aqueuse ; cette instabilité peut être due à une décantation des solides, une prise en masse des solides ou à la formation de cristaux du fait de la sursaturation de la phase solide. De plus, ces phénomènes sont exacerbés lorsque les suspensions sont soumises à des cycles de température types
20 gel/dégel. Pourtant, l'utilisation de compositions à teneur élevée en sels d'aluminium ou oxydes d'aluminium est intéressante car ces compositions sont plus réactives et diminuent fortement le temps de prise.

Il est connu d'améliorer les propriétés de ces accélérateurs par l'ajout de divers additifs visant soit à stabiliser l'accélérateur, soit à améliorer ses propriétés
25 d'accélération de prise du ciment.

Ainsi, une solution à ce type de problèmes sur des suspensions mixtes de sulfate d'aluminium et d'alumine a été apportée par l'ajout d'un acide organique de type acide formique. Toutefois, ce type d'additif est susceptible de se décomposer à température élevée et donc poser des problèmes de sécurité lors de la fabrication ou de la
30 manipulation de l'accélérateur.

Il a également été développé des additifs visant à améliorer la prise cinétique de ces accélérateurs de prise à base de composés de l'aluminium. Ainsi, il a été proposé d'ajouter des alcanolamines auxdits accélérateurs de prise. Cependant, ces alcanolamines sont classées comme produits irritants et peuvent poser des problèmes
35 de sécurité pour les applicateurs en cas de contact accidentel avec la peau, les muqueuses ou en cas de projection accidentelle dans les yeux.

Le but de la présente invention est donc de réaliser un accélérateur de prise à base d'une suspension de composés d'aluminium présentant à la fois :

- une stabilité améliorée lorsque la teneur en solide est élevée, et
- une efficacité améliorée en temps de prise,

5 tout en mettant en œuvre un additif qui n'est pas toxique ou dangereux dans sa mise en œuvre.

Dans ce but, l'invention concerne une suspension aqueuse issue du mélange d'au moins un polyol et d'au moins un composé de l'aluminium choisi parmi les sels et les oxydes d'aluminium, ledit mélange étant réalisé de manière à ce que la suspension présente :

- une teneur en polyol d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 10 %, encore plus préférentiellement supérieure à 15 %, par rapport à la suspension,
- une concentration en composé de l'aluminium supérieure à 0,1 mole d'aluminium pour 100 g de suspension et inférieure à 0,22 mole pour 100 g de suspension,
- un pH d'au plus 5.

Par suspension, on entend un liquide dans lequel des particules solides finement divisées ou des particules colloïdales sont maintenues en suspension, le liquide pouvant également contenir des sels dissous.

20

Dans la suspension selon l'invention, le **composé de l'aluminium** peut être choisi parmi les composés suivants : le sulfate d'aluminium, les hydroxydes d'aluminium, les aluminés (de préférence les aluminés amorphes), les sulfates d'aluminium basiques, les aluminates de calcium, les sulfoaluminates de calcium, les aluminates de métaux alcalins ou alcalinoterreux.

25

Les composés de l'aluminium peuvent être seuls ou en mélange. Si des composés de l'aluminium basiques sont utilisés, leur quantité dans la suspension doit être telle que le pH reste d'au plus 5.

Les sulfates d'aluminium basiques peuvent être choisis parmi ceux de formule :

30

$\text{Al}(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b(\text{SiO}_x)_c(\text{Y})_d$ avec :

- . a compris entre 0,1 et 2,
- . b compris entre 0,3 et 1,5,
- . c compris entre 0 et 0,1,
- . d supérieur à 0,5,

35

- . Y choisi parmi les alcalins et alcalino-terreux,
- . x compris entre 2 et 4 et ses dérivés.

Selon le mode préféré de l'invention, le composé de l'aluminium est un mélange de sulfate d'aluminium et d'alumine. Lors du mélange, l'alumine peut se présenter sous

forme de poudre ou de suspension aqueuse, ladite suspension étant généralement directement issue de l'étape de précipitation de synthèse de l'alumine. La synthèse de l'alumine amorphe est bien connue de l'homme de l'art.

5 Selon l'invention, la suspension comprend également un **polyol**. Par polyol, on entend un composé comprenant au moins deux fonctions alcool.

 Ce polyol peut être choisi parmi :

- . les glycols, tels que le glycérol, le sorbitol, l'érythritol, les thréitol, l'adonitol, le xylitol, l'arabitol, la mannitol ou le galactitol, et
- 10 . les (poly)alkylèneglycols, tels que les polyéthylèneglycols ou les polypropylèneglycols.

 La préparation de la suspension aqueuse consiste à mélanger le polyol et le composé de l'aluminium (suspension ou poudre) et éventuellement de l'eau pour ajuster
15 les concentrations des différents composants et avoir :

- une teneur en aluminium comprise entre 0,1 et 0,22 mole d'aluminium pour 100 g de suspension,
- une teneur en polyol supérieure à 5 % en poids,
- et un pH d'au plus 5.

20

 La suspension selon l'invention peut également comprendre tout complexant de l'aluminium classiquement ajouté à ce type de composition.

 Elle peut aussi comprendre une silice telle qu'une fumée de silice, une silice précipitée, un sol de silice, un gel de silice, une silice pyrogénée, un composé de la
25 silice d'origine naturelle ou de synthèse, un silico-aluminate, une smectite, un silicate de magnésium, une argile, de la wollastonite, du talc, du mica, de l'attapulгите, de la sépiolite, de la montmorillonite, une bentonite. Par silice précipitée, on entend ici une silice obtenue par précipitation à partir de la réaction d'un silicate de métal alcalin avec un acide, en général inorganique, à un pH adéquat du milieu de précipitation, en
30 particulier un pH basique, neutre ou peu acide ; le mode de préparation de la silice peut être quelconque (addition d'acide sur un pied de cuve de silicate, addition simultanée totale ou partielle d'acide ou de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate) et est choisi en fonction du type de silice que l'on souhaite obtenir ; à l'issue de l'étape de précipitation, on procède en général à une étape de séparation de la silice du
35 milieu réactionnel selon tout moyen connu, filtre presse ou filtre sous vide par exemple ; on recueille ainsi un gâteau de filtration, qui est lavé si nécessaire ; ce gâteau peut être, éventuellement après délitage, séché par tout moyen connu, notamment par

atomisation, puis éventuellement broyé et/ou aggloméré. L'ensemble de ces protocoles font l'objet d'une description détaillée dans la demande EP-A-0 736 489.

De préférence, la suspension selon l'invention contient une suspension de silice ayant une très bonne aptitude à la dispersion et à la désagglomération. On peut ainsi
5 employer une silice telle que décrite dans les demandes de brevet EP-A-0 560 862 ou EP-A-0 736 489.

La suspension selon l'invention présente l'avantage de ne contenir aucun produit toxique ou nocif. Elle peut être manipulée sur les chantiers sans aucun danger. En outre, cette suspension est stable : elle reste sous la forme d'une suspension non
10 décantée pendant au moins 3 jours.

L'invention concerne également l'utilisation de la suspension précédente en tant qu'accélérateur de prise de liant hydraulique. Il peut s'agir de l'accélération d'une pâte cimentaire, d'un mortier ou d'un béton. Le liant hydraulique peut être du ciment, de la
15 chaux, du gypse ou un mélange de ceux-ci. De préférence, il s'agit du ciment.

La suspension peut être ajoutée à la pâte, au mortier ou au béton, sec ou gâché, en usine ou bien sur le chantier. L'apport peut s'effectuer dans le mélangeur, dans la pompe d'alimentation, la conduite d'alimentation, la buse de préhumidification, la buse de projection, ou bien l'accélérateur peut être ajouté directement dans le mélange au
20 moyen d'un mélangeur. Généralement, au cours de cette utilisation, la teneur de la suspension par rapport au liant est d'au moins 1 % en poids par rapport au liant hydraulique.

L'accélérateur à base de la suspension selon l'invention peut être utilisé pour la réalisation d'éléments préfabriqués et pour les bétons réalisés sur les chantiers. Il peut
25 également être utilisé pour le durcissement des suspensions de ciment utilisées pour l'étanchement et la stabilisation des roches, des sols désagrégés et des terrains, pour la cimentation des puits de pétrole.

Un secteur d'utilisation particulier est le mortier projeté et le béton projeté. Les accélérateurs selon invention sont adaptés à la projection à sec et à la projection
30 humide.

Enfin, l'invention concerne un accélérateur de prise à base d'un composé de l'aluminium, présentant un temps de prise d'au plus 6 minutes. Ce temps de prise est donné pour de la mise en oeuvre du test défini ci-après.

35 Ce test consiste à réaliser la mesure de cinétique de prise à l'aide d'un texturomètre STEVENS LFRA. La formule qui sert à tester les accélérateurs de prise à base d'un composé de l'aluminium est la suivante :

- 140 g de sable EN31

- 60 g de ciment ST VIGOR 52,5
- 26 g d'eau
- 0,8 g de superplastifiant Rhéobuild® 5500
- 6 g d'accélérateur à tester.

5 Le sable et le ciment sont mélangés dans un premier récipient. L'eau et le superplastifiant sont mélangés dans un second récipient. Les contenus des deux récipients sont ensuite mélangés pendant une minute sous forte agitation. Puis, l'accélérateur est ajouté au précédent mélange. La composition cimentaire obtenue est fortement agitée pendant trente secondes.

10 La cinétique de prise est ensuite effectuée en mesurant la consistance du mélange toutes les deux minutes. La vitesse de descente de l'aiguille de pénétration (1,3 mm de diamètre) est de 0,2 mm/s et la pénétration est réalisée sur une profondeur de 4 mm. La valeur mesurée est exprimée en grammes (équivalent en masse pour enfoncer l'aiguille). Le temps de prise est défini comme le temps pour lequel la valeur
15 mesurée est supérieure à 1000 g.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

20

Exemple comparatif 1

On ajoute 60 g de sulfate d'aluminium ($14\text{H}_2\text{O}$) à 33,3 g d'eau. On obtient une suspension sursaturée de sulfate d'aluminium qui décante très rapidement et qui n'est pas utilisable dans le test de cinétique de prise.

25

Exemple 2 selon l'invention

On ajoute 60 g de sulfate d'aluminium ($14\text{H}_2\text{O}$) et 18 g de glycérol à 33,3 g d'eau. On obtient une suspension présentant :

- une teneur de 0,182 moles d'aluminium pour 100 g de formule,
- 30 - une teneur massique en glycérol de 16,2 %,
- un pH de 2,6.

Cette suspension est stable : elle se présente sous la forme d'une suspension laiteuse pendant plus de trois jours.

Le temps de prise de cette suspension selon le test défini précédemment est de 4
35 minutes.

REVENDEICATIONS

1. Suspension aqueuse caractérisée en ce qu'elle est issue du mélange d'au moins un polyol et d'au moins un composé de l'aluminium choisi parmi les sels et les oxydes d'aluminium, ledit mélange étant réalisé de manière à ce que la suspension présente :
- 5 - une teneur en polyol d'au moins 5 % en poids par rapport à la suspension, et
- une concentration en composé de l'aluminium supérieure à 0,1 mole d'aluminium pour 100 g de suspension et inférieure à 0,22 mole pour 100 g de suspension,
- un pH d'au plus 5.
- 10 2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en polyol est d'au moins 10 % en poids par rapport à la suspension.
- 15 3. Suspension selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en polyol est supérieure à 15 % en poids par rapport à la suspension.
- 20 4. Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de l'aluminium est choisi parmi les composés suivants : le sulfate d'aluminium, les hydroxydes d'aluminium, les aluminés (de préférence les aluminés amorphes), les sulfates d'aluminium basiques, les aluminates de calcium, les sulfoaluminates de calcium, les aluminates de métaux alcalins ou alcalinoterreux.
- 25 5. Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de l'aluminium est un sulfate d'aluminium basique de formule :
$$\text{Al}(\text{OH})_a(\text{SO}_4)_b(\text{SiO}_x)_c(\text{Y})_d$$
 avec :
- 30 . a compris entre 0,1 et 2,
. b compris entre 0,3 et 1,5,
. c compris entre 0 et 0,1,
. d supérieur à 0,5,
. Y choisi parmi les alcalins et alcalino-terreux,
. x compris entre 2 et 4 et ses dérivés
- 35 6. Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de l'aluminium est un mélange de sulfate d'aluminium et d'alumine.
7. Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyol est choisi parmi :

- . les glycols, tels que le glycérol, le sorbitol, l'érythritol, le thréitol, l'adonitol, le xylitol, l'arabitol, la mannitol ou le galactitol,
- . les (poly)alkylèneglycols, tels que les polyéthylèneglycols ou les polypropylèneglycols.

- 5 8. Suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une silice telle qu'une fumée de silice, une silice précipitée, un sol de silice, un gel de silice, une silice pyrogénée, un composé de la silice d'origine naturelle ou de synthèse, un silico-aluminate, une smectite, un silicate de magnésium, une argile, de la wollastonite, du talc, du mica, de l'attapulgite, de la sépiolite, de la montmorillonite, une bentonite.
- 10

9. Utilisation de la suspension selon l'une des revendications précédentes en tant qu'accélérateur de prise de liant hydraulique.

- 15 10. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur de la suspension par rapport au liant est d'au moins 1 % en poids.

- 20 11. Accélérateur de prise de liant hydraulique comprenant la suspension telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un temps de prise d'au plus 6 minutes.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2800062

N° d'enregistrement
national

FA 580136
FR 9913279

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DE 196 25 853 A (SANDOZ AG) 2 janvier 1997 (1997-01-02) * revendications 1,6 * * page 2, ligne 53 - ligne 63 * * tableau 6 *	1-5,7, 9-11	
A	EP 0 554 046 A (GRACE W R & CO) 4 août 1993 (1993-08-04) * revendications 1-3,14 * * page 2, ligne 1 - ligne 4 * * page 2, ligne 24 - ligne 49 * * page 3, ligne 2 - ligne 10 * * page 3, ligne 28 - ligne 33 *	1-4,7, 9-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 290 (C-614), 5 juillet 1989 (1989-07-05) & JP 01 083544 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 29 mars 1989 (1989-03-29) * abrégé *	1,4,7, 9-11	
D,A	EP 0 736 489 A (RHONE POULENC CHIMIE) 9 octobre 1996 (1996-10-09) * revendications 1,2,4-6,37,38 * * colonne 1, ligne 34 - colonne 3, ligne 33 * * colonne 18, ligne 37 - ligne 43 *	1,8,11	
A	US 5 660 625 A (HELMBOLDT OTTO ET AL) 26 août 1997 (1997-08-26) * le document en entier *	1,2,9-11	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</div> <div>C04B</div>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 juin 2000		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

THIS PAGE BLANK (USPTO)